

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-062713

(43)Date of publication of application : 27.02.1992

(51)Int.Cl.	H01B 1/02
	C08K 3/22
	C08K 3/34
	C09D 5/24
	H01B 1/22
	H01B 13/00

(21)Application number : 02-171450

(71)Applicant : ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD

(22)Date of filing : 29.06.1990

(72)Inventor : OKUDA HARUO
YAMAGUCHI HISANOBU
FUTAMATA HIDEO
TAKAHASHI HIDEO
ISOBE KAORU
TOMINAGA KAZUHIRO

(54) CONDUCTIVE FINE PARTICLE AND ITS MANUFACTURE**(57)Abstract:**

PURPOSE: To industrially obtain fine particles with excellent transparency and conductivity obtained as the result of no aggregation of particles in preparing water base paint restriction of the coarsening due to growth and sintering, by mixing a certain amount of silicon compound into antimony-containing conductive tin-oxide fine particles.

CONSTITUTION: Conductive fine particles have such composition in which at least a part of antimony oxide and silicon oxide are dissolved in tin oxide, and 0.3 to 6 percent by weight of silicon oxide as SiO₂ and, 3 to 30 percent by weight of antimony oxide as Sb₂O₃, are contained and the remainder is substantially tin oxide (SnO₂) and also, have specific surface areas exceeding 40m²/g. And manufacturing method of said particles comprises the steps of neutralizing solution containing tin chloride, antimony chloride, and silicon compound with alkaline to form coprecipitate of tin oxide, antimony oxide, and hydrate of silicon oxide, fractionating the coprecipitate, and sintering it. In this case, the addition of this product into hot water is performed so as to maintain the pH of the neutralization-reaction solution greater than three.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-62713

⑬ Int. Cl.⁵

H 01 B 1/02
C 08 K 3/22
C 08 K 3/34

識別記号

KAE Z
KAH

庁内整理番号

7244-5G
7167-4J
7167-4J※

⑭ 公開 平成4年(1992)2月27日

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全7頁)

⑮ 発明の名称 導電性微粉末およびその製造方法

⑯ 特 願 平2-171450

⑰ 出 願 平2(1990)6月29日

⑱ 発 明 者 奥 田 晴 夫 三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社四日市工場内

⑲ 発 明 者 山 口 壽 信 三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社四日市工場内

⑳ 発 明 者 二 又 秀 雄 三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社四日市工場内

㉑ 発 明 者 高 橋 英 雄 三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社四日市工場内

㉒ 出 願 人 石原産業株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目3番22号
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

導電性微粉末およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 酸化スズを主成分とし、酸化アンチモンおよび酸化ケイ素を含有し、比表面積が $40\text{m}^2/\text{g}$ 以上である導電性微粉末。
- (2) 酸化アンチモンを3～30重量%、酸化ケイ素を0.3～6重量%含有し、残りが実質的に酸化スズからなる組成である請求項(1)記載の導電性微粉末。
- (3) 酸化スズを主成分とし、酸化アンチモンおよび酸化ケイ素を含有し、酸化アンチモンおよび酸化ケイ素の少なくとも一部が酸化スズに固溶されている請求項(1)記載の導電性微粉末。
- (4) 塩化スズ、塩化アンチモンおよびケイ素化合物の溶液をアルカリで中和して酸化スズ、酸化アンチモンおよび酸化ケイ素の水和物の共沈物を生成させ、このものを分別し、焼成することを特徴とする導電性微粉末の製造方法。
- (5) アルコール、塩酸水溶液およびアセトンのうち

の1種または2種以上の溶液に塩化スズ、塩化アンチモンおよびケイ素化合物を溶解した溶液とアルカリ水溶液とを中和反応液のpHを3以上に保持するように熱水中に加えることを特徴とする請求項(4)記載の導電性微粉末の製造方法。

- (6) (a)アルコール、塩酸水溶液およびアセトンのうちの1種または2種以上の溶液に塩化スズおよび塩化アンチモンを溶解した溶液と(b)ケイ素化合物の溶液と(c)アルカリ水溶液とを中和反応液のpHを3以上に保持するように熱水中に加えることを特徴とする請求項(4)記載の導電性微粉末の製造方法。
- (7) アルコール、塩酸水溶液およびアセトンのうちの1種または2種以上の溶液に塩化スズおよび塩化アンチモンを溶解した溶液とアルカリ水溶液にケイ素化合物を溶解した溶液とを加えることを特徴とする請求項(4)記載の導電性微粉末の製造方法。
- (8) 酸化スズを主成分とし、酸化アンチモンおよび酸化ケイ素を含有し、比表面積が $40\text{m}^2/\text{g}$ 以上である導電性微粉末を水溶性樹脂に配合した導電性塗料組成物。

- (9) 水溶性樹脂100重量部に対し10~900重量部の導電性微粉末を配合した請求項(8)記載の導電性塗料組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、優れた導電性と優れた透明性を示すアンチモン含有酸化スズ微粉末およびその製造方法に関する。本発明の導電性微粉末は、比表面積が $40\text{m}^2/\text{g}$ 以上の非常に微細な粉末であり、プラスチック、ゴム、塗料などの媒体に混入、配合されても可視光線を透過させるので、これらの媒体の色調、透明性を損なうことなく導電性を付与することができる。本発明の導電性微粉末は、前記特性を利用して、化学繊維、プラスチックフィルムなどへの透明性を有した帯電防止剤として、また静電記録紙、導電性塗料などへの導電性および透明性付与剤として利用される。特に本発明の導電性微粉末は、水性媒体における分散安定性が優れ、ゼラチン、ポリビニルアルコール、水溶性アクリル樹脂などを媒体とする水系塗料用の導電性微粉

溶性アクリル樹脂などの水性媒体における分散性およびその安定性については著しく劣り、塗料化時に該微粉末の凝集が発生し易く、経時的安定性も劣る。従って、水性媒体に配合して塗料化する場合、ピロリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウムなどの分散剤を多量添加して分散させる必要があるが、その結果、塗膜の導電性を著しく低下させたり、造膜性を低下させたりし、また経時的分散安定性についてもその効果は十分でないという問題があった。

(問題点を解決するための手段)

本発明者等は、アンチモンを含有した導電性酸化スズ微粉末の水性媒体における分散性およびその安定性を改良すべく、塩化スズおよび塩化アンチモンの溶液の加水分解反応、中和反応などの条件、酸化スズおよび酸化アンチモンの水和物の共沈物の焼成条件、水性媒体に配合して塗料化する場合の分散剤の添加などについて幅広く検討したが、所望の効果を得ることができなかった。その後、更に検討した結果、意外にもアンチモン含有導電

末として有用である。

(従来の技術)

導電性付与剤としてはカーボンブラックに替えて最近ではアンチモンを含有した酸化スズ粉末が使用されるようになってきた。

このような粉末の製造方法としては、例えば、加熱水中に、アルコール、塩酸水溶液およびアセトンのうちの1種または2種以上の混合液に塩化スズおよび塩化アンチモンを溶解した溶液を加えて加水分解する方法(特開昭56-156606号)、この特開昭56-156606号の方法において、アルカリを加えてpH 8以上に維持して反応させる方法(特開昭57-71822号)などがある。

(発明が解決しようとする問題点)

前記従来法で得られるアンチモンを含有した導電性酸化スズ微粉末は、プラスチック、ゴム、塗料などの媒体に混入、配合されても可視光線を透過させるので、これらの媒体の色調、透明性を損なうことなく導電性を付与することができるものであるが、ゼラチン、ポリビニルアルコール、水

性酸化スズ微粉末にケイ素化合物を特定量混入させるという簡単な手段により、上記問題がことごとく解決されることを見出して本発明に到達したのである。

すなわち本発明は、次の通りである。

- (1) 酸化スズを主成分とし、酸化アンチモンおよび酸化ケイ素を含有し、比表面積が $40\text{m}^2/\text{g}$ 以上である導電性微粉末。
- (2) 酸化アンチモンを3~30重量%、酸化ケイ素を0.3~6重量%含有し、残りが実質的に酸化スズからなる組成である請求項(1)記載の導電性微粉末。
- (3) 酸化スズを主成分とし、酸化アンチモンおよび酸化ケイ素を含有し、酸化アンチモンおよび酸化ケイ素の少なくとも一部が酸化スズに固溶されている請求項(1)記載の導電性微粉末。
- (4) 塩化スズ、塩化アンチモンおよびケイ素化合物の溶液をアルカリで中和して酸化スズ、酸化アンチモンおよび酸化ケイ素の水和物の共沈物を生成させ、このものを分別し、焼成すること

を特徴とする導電性微粉末の製造方法。

- (5) アルコール、塩酸水溶液およびアセトンのうちの1種または2種以上の溶液に塩化スズ、塩化アンチモンおよびケイ素化合物を溶解した溶液とアルカリ水溶液とを中和反応液のpHを3以上に保持するように熱水中に加えることを特徴とする請求項(4)記載の導電性微粉末の製造方法。
- (6) (a)アルコール、塩酸水溶液およびアセトンのうちの1種または2種以上の溶液に塩化スズおよび塩化アンチモンを溶解した溶液と(b)ケイ素化合物の溶液と(c)アルカリ水溶液とを中和反応液のpHを3以上に保持するように熱水中に加えることを特徴とする請求項(4)記載の導電性微粉末の製造方法。
- (7) アルコール、塩酸水溶液およびアセトンのうちの1種または2種以上の溶液に塩化スズおよび塩化アンチモンを溶解した溶液とアルカリ水溶液にケイ素化合物を溶解した溶液とを加えることを特徴とする請求項(4)記載の導電性微粉末の製造方法。

多すぎると酸化アンチモンによる着色が強くなるので好ましくない。また、酸化ケイ素の量が上記範囲より少なすぎると所望の分散安定性が得られ難くなり、また多すぎると導電性が著しく低下する。

本発明方法においてはまず、塩化スズ、塩化アンチモンおよびケイ素化合物の溶液をアルカリで中和して酸化スズ、酸化アンチモンおよび酸化ケイ素の水和物の共沈物を生成させる。

塩化スズ、塩化アンチモンおよびケイ素化合物の溶液の中和反応は例えば、(a)塩化スズ、塩化アンチモンおよびケイ素化合物の溶液とアルカリ水溶液とを熱水中に並行的に添加して中和する、(b)塩化スズ、塩化アンチモンおよびケイ素化合物の溶液中にアルカリ水溶液を添加して中和する、(c)アルカリ水溶液中に塩化スズ、塩化アンチモンおよびケイ素化合物の溶液を添加して中和する、などの方法が挙げられる。このような方法の中でも特に(a)の方法が工業的には望ましく、この場合中和反応液のpHを3以上、望ましくは5~10に保持

(8) 酸化スズを主成分とし、酸化アンチモンおよび酸化ケイ素を含有し、比表面積が $40\text{m}^2/\text{g}$ 以上である導電性微粉末を水溶性樹脂に配合した導電性塗料組成物。

(9) 水溶性樹脂100重量部に対し10~900重量部の導電性微粉末を配合した請求項(8)記載の導電性塗料組成物。

本発明の導電性微粉末は、酸化スズを主成分とし、酸化アンチモンおよび酸化ケイ素を含有し、 $40\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有するものであり、また、酸化アンチモンおよび酸化ケイ素の少なくとも一部が酸化スズに固溶されているものである。更に本発明の導電性微粉末は、酸化ケイ素を SiO_2 として0.3~6重量%、望ましくは0.5~4重量%、酸化アンチモンを Sb_2O_3 として3~30重量%望ましくは5~20重量%含有し、残りが実質的に酸化スズ(SnO_2)から成る組成を有し、比表面積が $40\text{m}^2/\text{g}$ 以上、望ましくは50~200 m^2/g のものである。酸化アンチモンの量が上記範囲より少なすぎると所望の導電性が得られ難くなり、また

するように行うのがよい。

本発明方法においては、中和反応を加熱下に或いは熱水中で行うことが望ましいが、加熱することなく室温下に実施することもできる。

塩化スズおよび塩化アンチモンの溶液としては、アルコール、塩酸水溶液およびアセトンのうちの1種または2種以上の溶液または混合液に塩化スズおよび塩化アンチモンを溶解した溶液を使用するのが望ましく、普通100~2000 g/ℓ の塩化スズ、1~500 g/ℓ の塩化アンチモンを溶解した溶液とする。ケイ素化合物としては、塩化ケイ素の他にケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウムなどの可溶性ケイ酸塩を使用することができる。塩化ケイ素を使用する場合は、塩化スズおよび塩化アンチモンと同様にアルコール、塩酸水溶液およびアセトンのうちの1種または2種以上の溶液または混合液に0.1~100 g/ℓ の塩化ケイ素を溶解した溶液として使用するのが望ましく、また可溶性ケイ酸塩の場合はそれらの水溶液を使用するのが良い。塩化ケイ素の代わりにシリカゾルを使用することもでき

る。

本発明の前記(a)の方法において、ケイ素化合物として塩化ケイ素を使用する場合は、塩化スズおよび塩化アンチモンの溶液と混合して或いは混合せずに単独の溶液で添加することができる。またケイ素化合物として可溶性ケイ酸塩を使用する場合は、単独の溶液として或いはアルカリ溶液に溶解した溶液として添加することができる。

中和剤として使用するアルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩やアンモニアなどが挙げられる。

本発明方法においては、次に、中和反応終了後の反応液から共沈物を濾過し、必要に応じて洗浄して回収する。この場合、中和反応終了後の反応液に酸を加えて反応液のpHを5以下、望ましくは2~4に調整した後、共沈物を通過するようにするのが望ましい。中和剤としてアルカリ金属の水酸化物や炭酸塩を使用する場合は、洗浄不足でアルカリ金属が該共沈物に吸着し、残存すると後記

の焼成工程でアルカリ金属が、Sbの SnO_2 結晶中への固溶を妨害するので、アルカリ金属が残存しないように十分な洗浄を行う必要がある。

回収した共沈物は、その後必要に応じて乾燥した後400~800℃、望ましくは500~700℃の温度で焼成する。本発明方法においては、共沈物中に酸化ケイ素(含水物)が含まれているので、焼成時に、このケイ素化合物が粒子の焼結を抑制し、着色のない、より微細な粒子が得られる。なお、本発明方法においては、該焼成をアンモニウム塩の存在下に行うことにより、粒子の微細化を容易にし、より導電性の高い微粉末とすることができる。この場合、焼成後必要により水、酸、アルカリの水溶液で焼成物を洗浄して残存するアンモニウム塩を除去するのが良い。焼成時間は30分~5時間が適当である。焼成後常法に従って乾燥、粉碎処理を施し、この後必要に応じて焼成物のpHを調整したり、焼成物中の不純物を除去したりして導電性微粉末とする。

本発明の導電性微粉末は、特に水性媒体におけ

る分散安定性が優れているので、ゼラチン、ポリビニルアルコール、水溶性アクリル樹脂などに配合して導電性塗料組成物とすることができる。導電性微粉末は、該樹脂100重量部(固形分基準)に対し10~900重量部を配合するのが適当である。

実施例1

90℃の水5g中に、塩化スズ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 234.5gおよび塩化アンチモン(SbCl_3) 15.6gを5N塩酸500ccに溶解した溶液とケイ酸ナトリウムを SiO_2 として1.0g/lを溶解した3N水酸化ナトリウム水溶液とを系のpHを6.0~7.0に維持するように30分間にわたって並行添加して酸化スズと酸化アンチモンと酸化ケイ素の水和物の共沈物を生成させた。次に、塩酸を加えて系のpHを3に調整した後、該共沈物を濾過し、その後、濾液の比抵抗が10000 Ωcm になるまで洗浄した。得られたケーキを電気炉で600℃にて4時間焼成し、バルブライザーで粉碎して、比表面積76.2 m^2/g の導電性微粉末を得た。

実施例2

実施例1において、ケイ酸ナトリウムを SiO_2 として3.0g/lを溶解した3N水酸化ナトリウム水溶液を用いる以外は同様にして比表面積80.4 m^2/g の導電性微粉末を得た。

実施例3

実施例2において、700℃にて焼成する以外は同様にして比表面積75.6 m^2/g の導電性微粉末を得た。

実施例4

実施例2において、60℃の水を用い、中和時のpHを4~5に維持すること以外は同様にして比表面積85.1 m^2/g の導電性微粉末を得た。

実施例5

実施例2において、中和時間を90分とする以外は同様にして比表面積74.8 m^2/g の導電性微粉末を得た。

実施例6

90℃の水5g中に、塩化スズ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 234.5g、塩化アンチモン(SbCl_3) 17.4gおよび塩化ケイ素(SiCl_4) 8.5gを12N塩酸200ccに溶

解した溶液と3N水酸化ナトリウム水溶液とを系のpHを6.0～7.0に維持するように30分間にわたって並行添加して酸化スズと酸化アンチモンと酸化ケイ素の水和物の共沈物を生成させた。次に、塩酸を加えて系のpHを3に調整した後、該共沈物を濾過し、その後、濾液の比抵抗が10000 Ωcm になるまで洗浄した。得られたケーキを電気炉で600℃にて4時間焼成し、バルベライザーで粉碎して、比表面積81.1 m^2/g の導電性微粉末を得た。

実施例7

実施例6において、焼成温度を500℃に変えること以外は同様にして比表面積86.3 m^2/g の導電性微粉末を得た。

実施例8

実施例6において、塩化ケイ素(SiCl_4)の代わりに SiO_2 として3.0gの二酸化ケイ素の酸性ゾル(触媒化成工業製)を添加すること以外は同様にして比表面積69.1 m^2/g の導電性微粉末を得た。

比較例1～4

実施例1、実施例3、実施例4及び実施例5に

おいて、それぞれケイ酸ナトリウムを溶解した3N水酸化ナトリウム水溶液に代えてケイ酸ナトリウムを溶解しない3N水酸化ナトリウム水溶液を添加すること以外は同様にして導電性微粉末を得た。

比較例5

実施例7において、塩化ケイ素を添加しないこと以外は同様にして導電性微粉末を得た。

試験例

前記実施例および比較例で得られた導電性微粉末について、その粉体抵抗、比表面積および水性媒体に配合して塗料化する際の凝集粒子の有無を次の方法で測定し、第1表の結果を得た。

(粉体抵抗の評価)

試料粉末を100 Kg/cm^2 の圧力で成型して円柱状圧粉体(直径18mm、厚さ3mm)とし、その直流抵抗を測定して、下記の式から粉体抵抗(Ωcm)を求めた。

$$\text{粉体抵抗} = \text{測定値} \times \frac{10 \text{ (電極定数)}}{\text{厚さ (cm)}}$$

(比表面積の測定)

第1表

		粉体抵抗 (Ωcm)	比表面積 (m^2/g)	凝集粒子 の有無
実施例	1	2.1	76.2	○
	2	2.7	80.4	◎
	3	2.0	75.6	◎
	4	3.1	85.1	○～◎
	5	1.9	74.8	◎
	6	2.6	81.1	◎
	7	3.4	86.3	◎
	8	1.9	69.1	○～◎
比較例	1	1.7	60.3	×
	2	1.5	51.6	×
	3	2.0	65.2	×
	4	2.1	52.1	×
	5	2.7	68.0	×

(発明の効果)

第1表の結果からも明らかなように、本発明の

試料0.1～0.2gを採取し、150℃で30分間窒素ガス中で脱気した。その後、比表面積測定装置(フローソープ2300形、マイクロメリテック社製)を用い、窒素/ヘリウム混合ガス系でBET法により比表面積を測定した。

(凝集粒子の有無の判定)

2.0重量%の濃度のポリビニルアルコール水溶液4重量部に対し17.0重量%の濃度の試料粉末のスラリー(pH6.1に調整)1重量部を混合して塗料化する。この塗料をプラスチックフィルムに塗布して凝集状態を目視観察する。

◎ ……凝集粒子なし

○ ……凝集粒子が非常に少ない(殆どない)

×

導電性微粉末は、水系媒体における分散安定性が優れているので、水系塗料調製時に粒子の凝集を起こさず、しかも比表面積の大きいものであることが分かる。また、本発明方法では、共沈物の焼成の際に酸化ケイ素が存在しているので、粒子の成長、焼結による粗大化が抑制され、非常に微細で、透明性かつ導電性に優れた微粉末が工業的に得られる。

特許出願人 石原産業株式会社

第1頁の続き

⑤Int.Cl.⁵

C 09 D 5/24
H 01 B 1/22
13/00

識別記号

P Q W
5 0 3 Z
C

庁内整理番号

7211-4 J
7244-5 C
2116-5 C

⑦発明者	磯部 薫	三重県四日市市石原町1番地	石原産業株式会社四日市工場内
⑧発明者	富永 和宏	三重県四日市市石原町1番地	石原産業株式会社四日市工場内

手 続 補 正 書

平成2年8月21日

特許庁長官 植 松 敏 殿



1. 事件の表示 平成2年特許願第171450号
2. 発明の名称 導電性微粉末およびその製造方法
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(〒550) ニシタエド利
住所 大阪市西区江戸堀一丁目3番22号
イシハラシンキョウ
名称 (035) 石原産業株式会社

取締役社長 伊 沢 敏

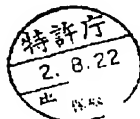


4. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

- (1)明細書第16頁第15行目の「厚さ3m」を「厚さ3mm」と訂正する。
- (2)明細書第16頁第18行目の「10(電極定数)」を「2.54(電極定数)」と訂正する。



以上

方式
審査

